

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/051749 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01B 33/193, C08K 3/36

(74) Mandataire : DELENNE, Marc; RHODIA SERVICES,
Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-
Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04162

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/17363 22 décembre 2000 (22.12.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : CHEVAL-
LIER, Yvonick [FR/FR]; 36, rue des Trois Amants,
F-69270 FONTAINES SAINT MARTIN (FR). VALERO,
Rémi [FR/FR]; Parthena I, 145, rue de l'Acropole,
F-34000 MONTPELLIER (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A SILICA PRECIPITATE COMPRISING TWO FAMILIES OF AGGREGATES AND
A SINGLE-MODE PORE-SIZE DISTRIBUTION

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SILICE PRECIPITEE COMPRENANT DEUX FAMILLES D'AGREGATS
ET A DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES MONOMODALE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a silica precipitate, for use as reinforcing filler in polymer composi-
tions, comprising two families of aggregates of particles of different sizes, 4 to 15 mm for one and 16 to 35 mm for the other, and
having a single-mode pore-size distribution, said method consisting in spray-drying a cake obtained by filtering a mixture of two
different silica suspensions obtained each during the precipitating reaction of the two families of silica.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'une silice précipitée, utilisable comme charge renforçante dans les
compositions de polymère, comprenant deux familles d'agréats de particules de tailles différentes, 4 à 15 nm d'une part, et 16 à 35
nm d'autre part, et présentant une distribution de tailles de pores monomodale, ledit procédé consistant à sécher par atomisation un
gâteau obtenu par filtration d'un mélange de deux suspensions de silice différentes obtenues chacune lors de la réaction de précipi-
tation de silices.

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SILICE PRECIPITEE
COMPRENANT DEUX FAMILLES D'AGREGATS ET A DISTRIBUTION DE
TAILLES DE PORES MONOMODALE

5

La présente invention est relative à un nouveau procédé de préparation d'une silice précipitée, formée de deux populations d'agrégats tout en présentant une distribution de tailles des pores monomodale.

Elle concerne également la silice précipitée susceptible d'être obtenue par ce procédé, son utilisation comme charge renforçante dans les compositions de polymères, ainsi que les articles finis à base de ces compositions.

L'invention a ainsi pour objet principal un procédé de préparation d'une silice précipitée qui, d'une part, comprend deux familles d'agrégats, les agrégats de la première famille consistant en des particules (individuelles) de silice de tailles comprises entre 4 et 15 nm, de préférence entre 10 et 15 nm, les agrégats de la seconde famille consistant en des particules (individuelles) de silice de tailles comprises entre 16 et 35 nm, de préférence entre 17 et 30 nm, notamment entre 20 et 25 nm, et, d'autre part, présente une distribution de tailles de pores monomodale (un seul pic est observé dans la représentation graphique de cette distribution).

La taille des particules peut être mesurée notamment par Microscopie Electronique à Transmission ; la distribution de tailles de pores est déterminée par porosimétrie au mercure (norme DIN 66133).

Selon le procédé de l'invention :

- on mélange deux suspensions (bouillies) de silice différentes obtenues chacune, avant toute filtration, lors de la réaction de précipitation de silices,
- on filtre le mélange obtenu de manière à obtenir un gâteau de filtration, avantageusement pompable,
- on sèche par atomisation, éventuellement après fluidification (délitage), ledit gâteau.

La silice précipitée obtenue est de manière avantageuse constituée d'un mélange intime de deux familles (populations) d'agrégats, les agrégats de la première famille représentant généralement 15 à 85 %, de préférence 20 à 50 %, de

en poids de la silice, et les agrégats de la seconde famille représentant généralement 15 à 85 %, de préférence 50 à 80 %, en poids de la silice.

Chaque suspension (aqueuse) de silice mise en œuvre dans le procédé de l'invention est issue d'une réaction de précipitation d'une silice, avant l'étape de
5 filtration, notamment par réaction entre un silicate de métal alcalin (silicate de sodium par exemple) et un acide (acide sulfurique par exemple).

On peut par exemple employer des suspensions de silice telles qu'obtenues lors des réactions de précipitations décrites dans les demandes EP 0520862, WO 95/09127, WO 95/09128 et WO 98/54090.

10 Les deux suspensions de silice utilisées peuvent être issues des réactions de précipitation de silices présentant entre elles une différence de valeurs de surface spécifique BET et/ou une différence de valeurs de surface spécifique CTAB d'au moins 30 m²/g, en particulier d'au moins 40 m²/g, par exemple d'au moins 60 m²/g.

15 Selon une variante de l'invention, cette différence est même d'au moins 90 m²/g, notamment d'au moins 100 m²/g, par exemple d'au moins 120 m²/g.

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF T 45007
20 (novembre 1987). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987)(5.12).

La rapport en masse entre les deux suspensions à mélanger est généralement compris entre 25:75 et 75:25, notamment entre 40:60 et 60:40. Le plus souvent, ce rapport est d'environ 50:50.

25 Dans le procédé selon l'invention, la filtration du mélange des deux suspensions (bouillies) peut être effectué au moyen de tout filtre adéquat permettant d'obtenir de manière avantageuse un gâteau de filtration pompable, en particulier un filtre presse ou un filtre sous vide. La filtration peut s'accompagner d'un lavage.

30 De même, le séchage peut être réalisé à l'aide d'un atomiseur à turbines ; la silice précipitée obtenue se présente alors en général sous forme de poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 µm, en particulier comprise entre 30 et 120 µm. Il peut être effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, à pression liquide

ou à deux fluides ; la silice précipitée obtenue se présente alors plutôt sous forme de billes sensiblement sphériques, de préférence de taille moyenne d'au moins 80 μm , par exemple d'au moins 150 μm et généralement d'au plus 300 μm (norme NF X 11507).

5 Le séchage peut être précédé d'une opération de fluidification (délitage) du gâteau, par une action mécanique, par exemple par passage du gâteau dans un broyeur du type colloïdal ou à billes ; cette action mécanique peut être effectué en présence d'un composé de l'aluminium, en particulier d'aluminate de sodium et, de préférence, en présence d'un agent acidifiant. L'opération de fluidification
10 permet notamment d'abaisser, si nécessaire, la viscosité du gâteau à sécher.

A l'issue du séchage, on peut éventuellement procéder à une étape de broyage sur la silice obtenue ; ce broyage conduit généralement à une poudre.

Le produit séché (notamment par un atomiseur à turbines) ou broyé peut être soumis à une opération d'agglomération (notamment compression directe,
15 granulation voie humide, extrusion, et, de préférence, compactage à sec) ; la silice précipitée obtenue se présente alors habituellement sous forme de granulés, de préférence de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm.

La silice précipitée susceptible d'être obtenue par le procédé selon
20 l'invention présente généralement une prise d'huile DOP comprise entre 180 et 400 ml/100g, de préférence entre 200 et 370 ml/100g (la prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphthalate.

Elle présente habituellement :

25 - une surface spécifique BET comprise entre 110 et 260 m^2/g , notamment entre 140 et 230 m^2/g ,

- une surface spécifique CTAB comprise entre 100 et 250 m^2/g , par exemple entre 140 et 230 m^2/g .

Elle possède en général un rapport surface BET / surface CTAB variant
30 entre 1,0 et 1,2, c'est-à-dire une faible microporosité.

Son pH est par exemple compris entre 6,0 et 7,5, en particulier entre 6,4 et 7,0.

La présente invention a également pour objet la silice susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

Les silices (susceptibles d'être) obtenues par le procédé selon l'invention présentent, de manière préférée, une bonne aptitude à la dispersion/désagglomération ; cette aptitude peut être quantifiée au moyen du test décrit dans la demande WO 98/54090 ; ainsi, elles peuvent présenter un diamètre médian (ϕ_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 5 μm ; elles peuvent aussi présenter un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) d'au moins 5,5 ml.

Elles trouvent une application particulièrement intéressante comme charge renforçante dans les compositions de polymère. Elle confère à ces derniers un compromis de propriétés mécaniques, rhéologiques et dynamiques très satisfaisant et, de manière préférée, ces propriétés sont plutôt améliorées par rapport à celles obtenues en utilisant comme charge un mélange direct des deux silices (sous forme solide) que l'on obtiendrait à partir des deux suspensions utilisées dans le procédé décrit précédemment.

Ces compositions de polymère sont en général à base d'un ou plusieurs polymères ou copolymères, en particulier d'un ou plusieurs élastomères (notamment les élastomères hermoplastiques), présentant, de préférence, une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C, par exemple entre -150 et +20 °C.

A titre de polymères possibles, on peut citer, notamment, les polymères diéniques, en particulier les élastomères diéniques.

Par exemple, on peut citer le caoutchouc naturel, les polymères ou copolymères dérivant de monomères aliphatiques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation (tels que, notamment, l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, le styrène), le polyacrylate de butyle ou leurs associations ; on peut également citer les élastomères silicones et les polymères halogénés.

Lesdites compositions de polymère peuvent être vulcanisées au soufre.

En général, elles comprennent en outre au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement ; elles peuvent également comprendre, entre autres, un agent oxydant.

La proportion en poids de la silice dans la composition de polymère peut varier dans une gamme assez large. En général, elle représente 20 à 70 %, par exemple 25 à 60 %, de la quantité du (des) polymère(s).

La présente invention est également relative aux articles finis à base des compositions de polymère décrites précédemment. On peut citer, à titre d'articles finis, les revêtements de sols, les semelles de chaussures, les pièces de chenilles de véhicules, les enveloppes de pneumatiques (en particulier les flancs et la bande de roulement de pneumatique), les galets téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les gaines, les câbles, les courroies de transmission.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

1.1- Préparation de la bouillie réactionnelle (suspension) N°1

Dans un réacteur en acier inoxydable équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par hélice, on introduit :

66 g d'eau,

8585 g d'une solution de sulfate de sodium concentrée à 47 g/l

8550 g de silicate de soude de densité à 20 °C égale à 1133 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5

Le mélange obtenu a une concentration en SiO₂ égale à 74 g/l. Maintenu sous agitation il est porté à 90 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on introduit à un débit de 4,91 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à l'obtention dans le milieu réactionnel d'une valeur de pH égale à 8 (après 60 minutes d'introduction d'acide). La température est égale à 90 °C pendant les 40 premières minutes de la réaction, elle est ensuite portée de 90 °C à 95 °C en 5 minutes environ par chauffage par double enveloppe, puis maintenue à 95 °C jusqu'à la fin de la réaction.

Une fois atteinte la valeur de pH égale à 8 (après 60 minutes d'introduction d'acide), on introduit conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de

sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 2,38 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8 +/- 0,1. Après 30 minutes d'addition simultanée on arrête l'introduction du silicate et on continue ensuite à introduire de l'acide dilué de façon à ce que la valeur du pH du milieu réactionnel atteigne 5.2 en 7 minutes environ. On maintient alors la suspension réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

1.2- Préparation de la bouillie réactionnelle (suspension) N°2

Dans un réacteur en acier inoxydable équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par hélice, on introduit :

5544 g d'eau,

2839 g d'une solution de sulfate de sodium concentrée à 46.8 g/l,

4370 g de silicate de soude de densité à 20 °C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5

Le mélange obtenu a une concentration en SiO₂ égale à 75 g/l. Maintenu sous agitation il est porté à 73 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on introduit à un débit de 5,2 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à l'obtention dans le milieu réactionnel d'une valeur de pH égale à 8. La température est égale à 73 °C pendant les 25 premières minutes de la réaction, elle est ensuite portée de 73 °C à 95 °C en 20 minutes environ par chauffage par double enveloppe, puis maintenue à 92 °C jusqu'à la fin de la réaction.

Une fois atteinte la valeur de pH égale à 8 (après 50 minutes d'introduction d'acide), on introduit conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 1,76 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8 +/- 0,1. Après 15 minutes d'addition simultanée on arrête l'introduction du silicate et on continue ensuite à introduire de l'acide dilué de façon à ce que la valeur du pH du milieu réactionnel atteigne 5.2 en 7 minutes environ. On maintient alors la suspension réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

1.3- On mélange ensuite les 2 bouillies réactionnelles N° 1 et 2 à hauteur de 50/50 en masse de bouillie, le mélange résultant étant filtré sous vide et lavé au moyen d'un filtre plan.

5 Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique. Après cette opération de délitage on obtient un gâteau pompable ayant une teneur en matière sèche de 15 % ; ce gâteau est séché au moyen d'un atomiseur à turbines.

Les caractéristiques de la silice obtenue (sous forme de poudre) sont les suivantes :

	- surface spécifique BET	155 m ² /g
10	- surface spécifique CTAB	155 m ² /g
	- prise d'huile DOP	306 ml/100g
	- pH	6.8
	- Na ₂ SO ₄	0,7 %

15 Elle présente un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultrasons, de 3,5 μ m.

L'examen par microscopie électronique à transmission montre que la silice est constituée d'un mélange intime de deux populations d'agrégats.

La distribution de tailles des pores de cette silice est monomodale.

20

Exemple 2

2.1- Préparation de la bouillie réactionnelle (suspension) N°1

25 Dans un réacteur en acier inoxydable équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par hélice, on introduit :

5100 g d'eau,

2920 g d'une solution de sulfate de sodium concentrée à 46.8 g/l

30 4530 g de silicate de soude de densité à 20 °C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5.

Le mélange obtenu a une concentration en SiO₂ égale à 75 g/l. Maintenu sous agitation il est porté à 91 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on introduit, à un débit de 5 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à l'obtention dans le milieu

réactionnel d'une valeur de pH égale à 8. La température est égale à 91 °C pendant les 25 premières minutes de la réaction, elle est ensuite portée de 91 °C à 95 °C en 5 minutes environ par chauffage par double enveloppe, puis maintenue à 95 °C jusqu'à la fin de la réaction.

- 5 Une fois atteinte la valeur de pH égale à 8 (après 50 minutes d'introduction d'acide), on introduit conjointement du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 2,59 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8 +/- 0,1. Après 20 minutes d'addition simultanée on arrête l'introduction
- 10 du silicate et on continue ensuite à introduire de l'acide dilué de façon à ce que la valeur du pH du milieu réactionnel atteigne 5.2 en 8 minutes environ. On maintient alors la suspension réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

2.2- Préparation de la bouillie réactionnelle (suspension) N°2

15

Dans un réacteur en acier inoxydable équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par hélice, on introduit :

5912 g d'eau,

- 20 4910 g d'une solution de sulfate de sodium concentrée à 46.8 g/l

4430 g de silicate de soude de densité à 20°C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5

- Le mélange obtenu a une concentration en SiO₂ égale à 60 g/l. Maintenu sous agitation il est porté à 74 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette
- 25 température est atteinte on introduit à un débit de 5,94 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à l'obtention dans le milieu réactionnel d'une valeur de pH égale à 8. La température est égale à 91 °C pendant les 25 premières minutes de la réaction, elle est ensuite portée de 74 °C à 94 °C en 20 minutes environ par chauffage par double enveloppe, puis
- 30 maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 2 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant à un débit régulé de façon à maintenir la valeur

du pH du milieu réactionnel égale à 8 +/- 0,1. Après 40 minutes d'addition simultanée on arrête l'introduction du silicate et on continue ensuite à introduire de l'acide dilué de façon à ce que la valeur du pH du milieu réactionnel atteigne 5.2 en 9 minutes environ. On maintient alors la suspension réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes .

2.3- On mélange ensuite les 2 bouillies réactionnelles N° 1 et 2 à hauteur de 50/50 en masse de bouillie, le mélange résultant étant filtré sous vide et lavé au moyen d'un filtre plan.

10 Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique. (ajout d'acide sulfurique et ajout d'une solution d'aluminate de sodium correspondant au rapport Al/SiO₂ = 0,3%) Après cette opération de délitage on obtient un gâteau pompable ayant une teneur en matière sèche de 16 % ; ce gâteau est séché au moyen d'un atomiseur à turbines.

15 On obtient une silice à l'état de poudre dont les sont les suivantes :

- teneur en aluminium	0,3 %
- surface spécifique BET	186 m ² /g
- surface spécifique CTAB	182 m ² /g
- prise d'huile DOP	344 ml/100g
20 - pH	6.7
- Na ₂ SO ₄	0,7 %

Elle présente un diamètre médian (\emptyset_{50}), après désagglomération aux ultrasons, de 3,0 μ m.

25 L'examen par microscopie électronique à transmission montre que la silice est constituée d'un mélange intime de deux populations d'agrégats.

La distribution de tailles des pores de cette silice est monomodale.

Exemple 3

3.1- Préparation de la bouillie réactionnelle (suspension) N°1

5 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par introduction de vapeur vive, on introduit :

- 280 l de silicate de densité à 20 °C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5

- 618 l de solution aqueuse contenant 19 kg de Na₂SO₄

10 Le mélange obtenu a une concentration en SiO₂ égale à 73 g/l. Maintenu sous agitation, il est porté à 92 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on introduit à un débit de 360 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à l'obtention dans le milieu réactionnel d'une valeur de pH égale à 8. La température est égale à 92 °C
15 pendant les 30 premières minutes de la réaction , elle est ensuite portée de 92 °C à 95 °C en 3 minutes environ par introduction de vapeur vive, puis maintenue à 95 °C jusqu'à la fin de la réaction .

Une fois atteinte la valeur de pH égale à 8 (après 60 minutes d'introduction d'acide), on introduit conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de
20 sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 153 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8 +/- 0,1. Après 30 minutes d'addition simultanée on arrête l'introduction du silicate et on continue ensuite à introduire de l'acide dilué de façon à ce que la valeur du pH du milieu
25 réactionnel atteigne 5.2 en 7 minutes environ. On maintient alors la suspension réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

3.2- Préparation de la bouillie réactionnelle (suspension) N°2

30 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par introduction de vapeur vive, on introduit :

- 342 l de silicate de densité à 20°C égale à 1230 kg/m³ et de rapport pondéral SiO₂ sur Na₂O égal à 3,5

- 720 l de solution aqueuse contenant 12,7 kg de Na_2SO_4

Le mélange obtenu a une concentration en SiO_2 égale à 76 g/l. Maintenu sous agitation, il est porté à 66 °C par chauffage double enveloppe. Quand cette température est atteinte on introduit à un débit de 520 l/h de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1050 kg/m³ jusqu'à l'obtention dans le milieu réactionnel d'une valeur de pH égale à 8. La température est égale à 66 °C pendant les 30 premières minutes de la réaction, elle est ensuite portée de 66 °C à 95 °C en 11 minutes environ par introduction de vapeur vive, puis maintenue à 95 °C jusqu'à la fin de la réaction.

Une fois atteinte la valeur de pH égale à 8 (après 50 minutes d'introduction d'acide), on introduit conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant à un débit de 167 l/h et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant à un débit régulé de façon à maintenir la valeur du pH du milieu réactionnel égale à 8 +/- 0,1. Après 15 minutes d'addition simultanée on arrête l'introduction du silicate et on continue ensuite à introduire de l'acide dilué de façon à ce que la valeur du pH du milieu réactionnel atteigne 5.2 en 10 minutes environ. On maintient alors la suspension réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes.

3.3- On mélange ensuite les 2 bouillies réactionnelles N° 1 et 2 à hauteur de 50/50 en masse de bouillie, le mélange résultant étant filtré et lavé au moyen d'un filtre presse vertical, les plateaux du filtre étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau par introduction d'air sous pression.

Le gâteau formé est ensuite lavé à l'eau ; après lavage, le gâteau est compacté par introduction d'air. Le gâteau de silice récupéré après débatissage du filtre a une teneur en matière sèche de 22 %.

Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'acide sulfurique et ajout d'une solution d'aluminate de sodium correspondant au rapport $\text{Al/SiO}_2 = 0,3\%$). Après cette opération de délitage on obtient un gâteau pompable ; ce gâteau est séché au moyen d'un atomiseur à buses.

On obtient une silice se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques (taille moyenne : 250 μm), dont les caractéristiques sont les suivantes :

12

	- teneur en aluminium	0,3 %
	- surface spécifique BET	162 m ² /g
	- surface spécifique CTAB	157 m ² /g
	- prise d'huile DOP	222 ml/100g
5	- pH	6.7
	- Na ₂ SO ₄	0,6 %

Elle présente un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultrasons, de 4,6 μ m.

10 L'examen par microscopie électronique à transmission montre que la silice est constituée d'un mélange intime de deux populations d'agrégats.

La distribution de tailles des pores de cette silice est monomodale.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une silice précipitée comprenant deux familles
5 d'agrégats, les agrégats de la première famille consistant en des particules de silice de tailles comprises entre 4 et 15 nm, les agrégats de la seconde famille consistant en des particules de silice de tailles comprises entre 16 et 35 nm, la distribution de tailles des pores de la silice étant monomodale, procédé dans lequel :
- 10 - on mélange deux suspensions de silice différentes obtenues chacune, avant filtration, lors de la réaction de précipitation de silices,
- on filtre le mélange obtenu de manière à obtenir un gâteau de filtration,
- on sèche par atomisation, éventuellement après fluidification, ledit gâteau.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les agrégats de la première famille consiste en des particules de silice de tailles comprises entre 10 et 15 nm.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les
20 agrégats de la seconde famille consiste en des particules de silice de tailles comprises entre 17 et 30 nm.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les
25 agrégats de la première famille représentent 15 à 85 %, de préférence 20 à 50 %, en poids de la silice.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les
agrégats de la seconde famille représentent 15 à 85 %, de préférence 50 à 80 %, en poids de la silice.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les deux suspensions mises en œuvre sont issues des réactions de précipitation de deux silices présentant entre elles une différence de surface spécifique BET et/ou une différence de surface spécifique CTAB d'au moins 30 m²/g.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les deux suspensions mises en œuvre sont issues des réactions de précipitation de deux silices présentant entre elles une différence de surface spécifique BET et/ou une
- 5 différence de surface spécifique CTAB d'au moins 90 m²/g.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la filtration du mélange des deux suspensions est effectué au moyen d'un filtre presse ou d'un filtre sous vide.
- 10
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses ou à turbines.
10. Silice précipitée susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des
- 15 revendications 1 à 9.
11. Utilisation d'une silice selon la revendication 10 comme charge renforçante dans une composition de polymère.
- 20 12. Composition de polymère à base d'au moins un polymère, comprenant une charge renforçante, caractérisée en ce que ladite charge renforçante est constituée par la silice selon la revendication 10.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend
- 25 en outre au moins un agent de couplage et/ou de recouvrement.
14. Article fini à base d'au moins une composition telle que définie dans l'une des revendications 12 et 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCI/FR 01/04162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B33/193 C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 942 029 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 15 September 1999 (1999-09-15) claims 1,7-9,12,15-18,25 page 2, line 20 - line 22 page 2, line 39 -page 3, line 1 page 4, line 5 - line 54 examples 1,2	1-14
A	WO 98 54090 A (CHEVALLIER YVONNICK ;COCHET PHILIPPE (FR); FOURRE PATRICK (FR); RH) 3 December 1998 (1998-12-03) cited in the application	
A	EP 0 217 701 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 8 April 1987 (1987-04-08)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2002

Date of mailing of the international search report

15/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/04162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0942029	A	15-09-1999	BR 9900874 A	28-11-2000
			EP 0942029 A2	15-09-1999
			JP 11323027 A	26-11-1999
			US 6225397 B1	01-05-2001
WO 9854090	A	03-12-1998	FR 2763581 A1	27-11-1998
			AU 743439 B2	24-01-2002
			AU 7773598 A	30-12-1998
			BR 9804926 A	08-09-1999
			CN 1230936 T	06-10-1999
			EP 0917519 A1	26-05-1999
			WO 9854090 A1	03-12-1998
			JP 11513976 T	30-11-1999
			PL 331327 A1	05-07-1999
			RU 2170212 C2	10-07-2001
			TR 9900182 T1	21-07-1999
EP 0217701	A	08-04-1987	FR 2589871 A1	15-05-1987
			AT 60068 T	15-02-1991
			BR 8604354 A	12-05-1987
			CA 1300820 A1	19-05-1992
			DE 3676928 D1	21-02-1991
			EP 0217701 A1	08-04-1987
			ES 2001959 A6	01-07-1988
			FI 863712 A ,B,	14-03-1987
			JP 1801213 C	12-11-1993
			JP 5005256 B	21-01-1993
			JP 62062838 A	19-03-1987
			KR 9203413 B1	30-04-1992
			US 5089554 A	18-02-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No

PCT/FR 01/04162

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B33/193 C08K3/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 942 029 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 15 septembre 1999 (1999-09-15) revendications 1,7-9,12,15-18,25 page 2, ligne 20 - ligne 22 page 2, ligne 39 -page 3, ligne 1 page 4, ligne 5 - ligne 54 exemples 1,2	1-14
A	WO 98 54090 A (CHEVALLIER YVONNICK ;COCHET PHILIPPE (FR); FOURRE PATRICK (FR); RH) 3 décembre 1998 (1998-12-03) cité dans la demande	
A	EP 0 217 701 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 8 avril 1987 (1987-04-08)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 98/04162

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0942029	A	15-09-1999	BR 9900874 A	28-11-2000
			EP 0942029 A2	15-09-1999
			JP 11323027 A	26-11-1999
			US 6225397 B1	01-05-2001
WO 9854090	A	03-12-1998	FR 2763581 A1	27-11-1998
			AU 743439 B2	24-01-2002
			AU 7773598 A	30-12-1998
			BR 9804926 A	08-09-1999
			CN 1230936 T	06-10-1999
			EP 0917519 A1	26-05-1999
			WO 9854090 A1	03-12-1998
			JP 11513976 T	30-11-1999
			PL 331327 A1	05-07-1999
			RU 2170212 C2	10-07-2001
			TR 9900182 T1	21-07-1999
EP 0217701	A	08-04-1987	FR 2589871 A1	15-05-1987
			AT 60068 T	15-02-1991
			BR 8604354 A	12-05-1987
			CA 1300820 A1	19-05-1992
			DE 3676928 D1	21-02-1991
			EP 0217701 A1	08-04-1987
			ES 2001959 A6	01-07-1988
			FI 863712 A ,B,	14-03-1987
			JP 1801213 C	12-11-1993
			JP 5005256 B	21-01-1993
			JP 62062838 A	19-03-1987
			KR 9203413 B1	30-04-1992
			US 5089554 A	18-02-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)